

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-247891
(43)Date of publication of application : 14.09.2001

(51)Int.Cl. C10M173/02
C10M103/06
C10M107/24
C10M107/28
C10M107/32
C10M107/36
C10M107/42
C10M107/44
C10M125/22
C10M125/26
C10M145/04
C10M145/14
C10M145/16
C10M145/24
C10M145/40
C10M149/10
C10M149/18
// C10N 10:02
C10N 20:00
C10N 30:12
C10N 40:24
C10N 50:02

(21)Application number : 2000-375826

(71)Applicant : NIPPON PARKERIZING CO LTD
SHINKO WIRE CO LTD

(22)Date of filing : 11.12.2000

(72)Inventor : KUMAGAI MANABU
NAGATA HIDEJI
JINBO TETSUO

(30)Priority

Priority number : 11368626 Priority date : 27.12.1999 Priority country : JP

(54) CARRIER COMPOSITION FOR DRAWING METALLIC MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a metallic material drawing composition which is environmentally advantageous because it contains no boron or produces no sludge.

SOLUTION: This metallic material drawing composition contains an ingredient (A) which is an alkali metal sulfate, an ingredient (B) which is an alkali metal silicate, and an ingredient (C) which is a water-soluble or water-dispersible polymer, with their weight ratios being (B)/(A)=0.01 to 1 and (C)/[(A)+(B)]=0.01 to 0.5. The water-soluble or water-dispersible polymer may be one or more selected from the group consisting of polyurethane resins, polycarbonates, water-soluble polyolefins, and polyethers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-247891

(P2001-247891A)

(43)公開日 平成13年9月14日 (2001.9.14)

(51)Int.Cl.⁷

C 10 M 173/02
103/06

識別記号

ZAB

F I

C 10 M 173/02
103/06

テ-マコ-ド*(参考)

ZAB 4 H 10 4
C
E

107/24
107/28

107/24
107/28

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-375826(P2000-375826)

(71)出願人 000229597

日本バーカライジング株式会社
東京都中央区日本橋1丁目15番1号

(22)出願日

平成12年12月11日 (2000.12.11)

(71)出願人 000192626

神鋼鋼線工業株式会社
兵庫県尼崎市中浜町10番地1

(31)優先権主張番号 特願平11-368626

(74)上記1名の代理人 100088018

弁理士 三浦 祐治

(32)優先日 平成11年12月27日 (1999.12.27)

(72)発明者 熊谷 学

東京都中央区日本橋1-15-1 日本バーカライジング株式会社内

(33)優先権主張国 日本 (JP)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属材料の引抜き加工用キャリア剤組成物。

(57)【要約】

【課題】 金属材料の引抜き加工に用いる組成物で、ほ
い素を含有しないため且つスラジ等がないために環境対
策上有益な、金属材料の引抜き加工用組成物を提供す
る。

【解決手段】 (A) 成分としてアルカリ金属硫酸塩、
(B) 成分としてアルカリ金属硅酸塩、(C) 成分とし
て水溶性または分散性高分子を含有し、重量比で
 $(B)/(A) = 0.01 \sim 1$ 、 $(C)/[(A) + (B)] = 0.01 \sim 0.5$ である金属材料の引抜き加
工用組成物。上記の水溶性または分散性高分子はウレ
タン樹脂、ポリカルボン酸塩、水溶性ポリオレフィン、
ポリエーテルからえらばれる1種または2種以上とする
事ができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 成分としてアルカリ金属硫酸塩、(B) 成分としてアルカリ金属珪酸塩、(C) 成分として水溶性または分散性高分子を含有し、かつ(B)/(A) の重量比が0.01~1の範囲内、(C)/(A+B) の重量比が0.01~0.5の範囲内にあることを特徴とする金属材料の引抜き加工用キャリア剤組成物。

【請求項2】 前記水溶性または分散性高分子が、ウレタン樹脂、ポリカルボン酸塩、水溶性ポリオレフィン、ポリエーテル、および多糖類から成る群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の金属材料の引抜き加工用キャリア剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、鉄鋼、亜鉛めっき鋼、ステンレス、銅、アルミニウム、チタン等の金属材料の引抜き加工用キャリア剤に関するものである。より詳しく述べるならば、本発明は化学反応を伴わず、スプレーまたは浸漬といった物理的方法によって被加工物である金属材料表面にキャリア性に優れる皮膜を形成でき、かつ反応に伴う廃棄物、廃液が生じないような環境対策上も優れた金属材料の引抜き加工用キャリア剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、金属材料の引抜き加工においては、被加工材と工具との焼き付き、かじりの防止、さらには潤滑剤の保持、導入性向上を目的として金属材料表面にキャリア皮膜を形成するための処理が施されている。このキャリア処理は化学反応により皮膜を生成する方法と、物理的に直接付着させる方法の2つに分けられる。通常キャリア処理を行った後の材料は、金属石けんや消石灰を主成分とする潤滑剤や油、ワックスを加工前に塗布し引抜き加工が行われている。

【0003】 キャリア皮膜の生成において化学反応を用いる方法は、化成処理法と呼ばれるものであり、りん酸亜鉛、りん酸カルシウム系皮膜を形成させるりん酸塩処理またはしゅう酸鉄皮膜を形成させるしゅう酸塩処理等で金属表面にキャリアとしての役割を有する皮膜を生成させる。この方法は、材料との密着性が良く耐焼付き性が非常に優れており、鍛造、伸管、伸線などの塑性加工分野の広い範囲で使用されている。

【0004】 しかしながら、これらの化成処理法は化学反応によって生成する大量のスラッジが産業廃棄物となる事が避けられず、また化成処理後の水洗が必要なことから多種の重金属イオン、磷酸イオン、硝酸イオン、フッ素イオン等を含む廃水が発生し、これらの処理に多くの労力と費用がかかる。

【0005】 一方、化学反応を伴わずに物理的にキャリア皮膜を付着させる方法として、ボラックスを主成分と

10

20

30

30

40

50

2

するものが一般的である。ボラックスは材料との密着性も良く、液管理が簡単なことより広く使用されているが、皮膜の吸湿による潤滑性能低下や、耐食性が化成処理皮膜より劣るといった問題点がある。さらには、湖沼付近では廃水のほう素規制の動きにより使用が制限される場合がある。また、石灰石けんによる処理も広く行われているが、潤滑性、耐食性、粉塵発生などの問題をかかえている。

【0006】 これらの問題点を解決する技術として特開平10-36876号公報にはアルカリ金属硫酸塩、アルカリ金属ホウ酸塩を必須成分とし、これに任意成分として脂肪酸アルカリ金属塩、脂肪酸アルカリ土類金属塩、固体潤滑剤、水溶性熱可塑性樹脂を配合した潤滑剤が開示されている。この組成物は潤滑性を保持しつつ、不揮発分とpHの調整のみで液管理ができ、廃液も生じないものであるが、ほう素を含んでいる点や潤滑性が不十分という問題点がある。したがって現状ではほう素を含まず環境面でも問題がなく、かつ密着性、潤滑性、耐食性とも優れた金属材料の引抜き加工用キャリア剤組成物は得られていないのである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前記従来技術の抱える問題点を解決するためのものであって、金属材料表面に密着性、潤滑性、耐食性とも優れたキャリア皮膜を形成させ、かつほう素を含まず廃棄物処理も容易で、環境対策面においても有益な金属材料の引抜き加工用キャリア剤組成物を提供する事を目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を解決するための手段についてに鋭意検討を行った結果、アルカリ金属硫酸塩とアルカリ金属珪酸塩と水溶性または分散性高分子とを特定比率で含む水溶液に、金属材料を浸漬乾燥させる事により、ほう素を含まず、優れた潤滑性能を持つ強靭な皮膜が形成されることを新たに見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】 すなわち、本発明の金属材料の引抜き加工用キャリア剤組成物は、(A) 成分としてアルカリ金属硫酸塩、(B) 成分としてアルカリ金属珪酸塩、(C) 成分として水溶性または分散性高分子を含有し、かつ(B)/(A) の重量比が0.01~1の範囲内、(C)/(A+B) の重量比が0.01~0.5の範囲内にあることを特徴とするものである。

【0010】 前記水溶性または分散性高分子は、ウレタン樹脂、ポリカルボン酸塩、水溶性ポリオレフィン、ポリエーテル及び多糖類から成る群から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。

【0011】

【作用】 以下、本発明の内容をより詳細に説明する。本発明の金属材料の引抜き加工用キャリア剤に使用される

(A) 成分のアルカリ金属硫酸塩は組成に特に限定ではなく Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 NaKSO_4 等が使用できる。また、これらの混合物も使用できる。

【0012】また、本発明に使用される (B) 成分のアルカリ金属珪酸塩も特に限定ではなく、珪酸リチウム、珪酸カリウム、珪酸ナトリウム、オルソ珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、水ガラス等が使用できる。また、これらの混合物も使用できる。

【0013】ここで、前記 (A) アルカリ金属硫酸塩と (B) アルカリ金属珪酸塩の重量比 (B) / (A) は 0.01 ~ 1 の範囲内にあるのが好ましく、より好ましくは 0.05 ~ 0.7 である。(A) 成分に対する、(B) 成分の重量比 (B) / (A) が 0.01 未満では、皮膜硬度が低くなり、耐加重性が悪くなるため金属材料と工具との焼き付きが発生しやすくなる。さらにこの場合、耐食性も著しく低下する。逆に (B) / (A) が 1 を超えると皮膜硬度が高くなり過ぎ、皮膜自体が工具や材料を傷付けやすくなるので好ましくない。

【0014】次に本発明に使用される (C) 成分の水溶性または水分散性の高分子化合物も特に限定はないがウレタン樹脂、ポリカルボン酸塩、水溶性ポリオレフィン、ポリエーテルおよび多糖類から成る群から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。

【0015】本発明に使用されるウレタン樹脂としては水性ウレタンが好ましく、一般に入手可能なもののどれを用いても良く、ポリエステルポリオール、ポリオール、ポリイソシアネートを原料とする水性ウレタンを用いることができる。

【0016】本発明に使用されるポリカルボン酸塩は、一般に入手可能なものならどれを用いても良いが、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の重合物またはこれらをモノマーに含む共重合物およびこれらの誘導体およびカリウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩等を用いるのが好ましい。

【0017】本発明に用いられる水溶性ポリオレフィンも、一般的に入手可能なものならどれを用いても良いが、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドンおよびこれらの誘導体を用いるのが好ましい。

【0018】本発明に用いられるポリエーテルは、一般に入手可能なものならどれを用いても良いが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびこれらの誘導体を用いるのが好ましい。

【0019】本発明に使用される多糖類は、一般的に入手可能なものならどれを用いても良いが、メチルセルロース、メチルスターチ、メチルグアガム、エチルセルロース、エチルスターチ、エチルグアガム、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルスターチ、カルボキシメチルグアガム、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルスターチ、カルボキシメチルヒドロキシエチルグアガ

ム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルスターチ、ヒドロキシエチルグアガム、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルスターチ、ヒドロキシエチルメチルグアガム、ヒドロキシプロビルセルロース、ヒドロキシプロビルスターチ、ヒドロキシプロビルグアガム、ヒドロキシプロビルメチルセルロース、ヒドロキシプロビルメチルスターチ、ヒドロキシプロビルメチルグアガム、トリカルボキシスター、トリカルボキシアミロース、トリカルボキシベクチン、キサンタンガム、スルホ酢酸-β 1.3 グルカン等の群から選ばれる少なくとも 1 種を用いるのが好ましい。

【0020】(C) 成分の配合比は (C) / (A+B) の重量比として 0.01 ~ 0.5 であることが好ましい。より好ましくは 0.05 ~ 0.2 である。この重量比 (C) / (A+B) が 0.01 未満では、処理後の乾燥工程における皮膜生成の過程において、アルカリ金属硫酸塩の結晶が大きく成長しそぎ、潤滑剤の保持、導入性が悪くなる。また重量比 (C) / (A+B) が 0.5 を超えた場合、皮膜の密着性が低下し、焼き付きが発生しやすくなる。さらにこの場合、吸湿性も著しく増加する。

【0021】本発明の金属材料の引抜き加工用キャリア剤組成物には、防錆性向上のために一般的に用いられる亜硝酸塩、モリブデン酸塩、アルカノールアミン、複素環アミン類の防錆添加剤を添加しても構わない。

【0022】本発明の金属材料の引抜き加工用キャリア剤組成物には、液安定性向上のために一般的に用いられる酒石酸塩、グルコン酸塩、EDTA 等のキレート剤を添加しても構わない。

【0023】本発明の金属材料の引抜き加工用キャリア剤組成物には、特に金属表面の拡大率が高い様な加工条件において耐焼付き性向上のため、一般的に用いられる硫黄系、りん系、塩素等の極圧添加剤を添加しても構わない。

【0024】本発明の金属材料の引抜き加工用キャリア剤組成物には、対象金属表面の濡れ性向上のために、一般的に用いられる非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、両性界面活性剤から選ばれる少なくとも 1 種を添加しても構わない。

【0025】本発明の金属材料の引抜き加工用キャリア剤組成物は、皮膜を形成させる際に化学反応を利用しないので、対象素材は特に限定されないが、実用的には鉄鋼、ステンレス、銅、アルミニウム、チタン等の金属またはその合金を引抜き加工する際に用いることが好ましい。本発明のキャリア剤組成物は、金属材料の表面を脱脂（通常のアルカリ脱脂剤が使用できる）、水洗、酸洗、水洗による前処理を行い、表面を清浄にした後に付着させるのが好ましい。なお、酸洗は酸化スケールが付着していない場合は省いてもかまわない。これらの前処

理は常法により行えば良い。

【0026】本発明の金属材料の引抜き加工様キャリア剤組成物は、金属材料上に皮膜を形成させる際に化学反応を利用しないので、化成スラッジのような廃棄物を生じない。このため、酸、アルカリを大量に持ち込まない限り液の廃棄更新、廃棄物の除去等を必要とせず、また成分変動もほとんど起こさないため、浴の管理は持ち出し分の補給によって行えばよい。

【0027】本発明のキャリア剤組成物は、浸漬、スプレーや流しかけ等の常法により金属材料に塗布する。塗布は金属表面が充分にキャリア剤組成物に覆われれば良く、塗布する温度や時間に特に制限は無い。塗布後キャリア剤組成物を乾燥する必要がある。浴の温度及び乾燥温度は常温でもかまわないので、より効率よく乾燥するためには浴の温度50～80°C、乾燥温度60～120°C位にするのが好ましい。なお、金属材料上に形成するキャリア皮膜の付着量も特に制限はないが、潤滑性、密着性、耐食性を考慮して3～20g/m²とするのが好ま

* しい。より好ましくは5～15g/m²である。

【0028】

【実施例1】本発明の実施例を比較例と共に挙げ、その効果をより具体的に説明する。実施例1～9、比較例1～3表1に示す割合でキャリア剤組成物を調製した。調製は硫酸塩、珪酸塩、および水溶性または水分散性高分子を水に溶解または分散した。

【0029】さらに、実施例1～9及び比較例1～3に示すキャリア剤組成物を60°Cに加温し、試験材（材質：S45C球状焼鉄材 直径3mmφ、長さ20mの線材）を30秒浸漬した後、100°Cで30分乾燥し、キャリア処理を行った。

【0030】比較例4～6（石灰石けん、ボラックス、りん酸塩）現行キャリア剤を一般的な条件にて処理を行った。

【0031】なお伸線用試験材は、キャリア剤組成物塗布に先立ち以下の前処理工程（1）～（4）を行った。

- (1) アルカリ脱脂：日本バーカライジング製 ファインクリーナー4360（登録商標）
濃度20g/L、温度60°C、浸漬10分
- (2) 水洗 : 常温の水道水 浸漬 60秒
- (3) 酸洗 : 塩酸、濃度17.5重量%、温度RT、浸漬時間10分
- (4) 水洗 : 常温の水道水 浸漬 60秒

【0032】伸線試験は単頭伸線機を使用し次の工程で連続伸線加工を行った。

素線：3.00mmφ→1伸：2.76mm→2伸：2.40mm→3伸：2.17mm→4伸：1.90mm 5伸：1.72mmφ→6伸：1.51mm尚、伸線の各バスごとに市販のカルシウム系乾式パウダーを使用した。

【0033】キャリア皮膜付着量及び残存付着量(g/m²)は5%クロム酸を75°Cに加温、15分浸漬しキャリア皮膜を剥離、前後の重量差より算出した。潤滑性の評価は6連伸後の引抜き荷重、皮膜残存量により評価した。耐食性は素線にキャリア処理を行い、恒温高湿槽温度30°C、相対湿度80%の環境下で4週間放置後、

材料表面に於ける錆発生面積%を評価した。

【0034】表1から、本発明の金属材料の引抜き加工用キャリア組成物を用いた実施例1～9は本発明の構成要素を満たさない比較例1～3と比べ、6連伸後の引抜き荷重も低く、残存付着量も多くなっており、明らかに潤滑性において優れていることが判る。また実施例1～9は、現行処理である比較例4～6と比べても遜色ない性能を有することが示されている。一方、耐食性に関しては比較例4、5と比べ明らかに向上しており、現行処理の代替に十分なりうると考えられる。

【0035】

【表1】

No	乃が金属 硫酸塩 (A)	乃が金属 注酸塩 (B)	树脂 (C)	成分比率 (B) / (A)	C/(A+B)	付着量 (g/m ²)	6連伸後の 残存付着量 (g/m ²)	6連伸後の 引抜き荷重 (kgf)	耐食性 発生面積 (%)
実施例	硫酸けりかん カリ注酸けりかん	カリカルボン酸塩	1	0.1	22.0	4.0	79.0	0	0
	硫酸けりかん カリ注酸けりかん	カリカルボン酸塩	0.5	0.18	10.2	4.6	77.8	0	0
	硫酸けりかん カリ注酸けりかん	カリカルボン酸塩	0.01	0.2	8.8	3.5	78.1	0	0
	硫酸けりかん カリ注酸けりかん	多機能	0.5	0.13	9.6	4.2	77.5	0	0
	硫酸けりかん カリ注酸けりかん	ウレタン	0.5	0.13	7.5	4.4	77.7	0	0
	硫酸けりかん カリ注酸けりかん	カリカルボン酸塩	0.5	0.13	9.0	4.3	78.0	0	0
比較例	1K注酸けりかん カリ注酸けりかん	カリカルボン酸塩	0.5	0.13	12.8	4.3	76.4	0	0
	硫酸けりかん カリ注酸けりかん	カリカルボン酸塩	0.5	0.13	9.4	4.5	76.1	0	0
	硫酸けりかん カリ注酸けりかん	カリカルボン酸塩	0.5	0.13	16.9	4.0	76.5	0	0
	硫酸けりかん カリ注酸けりかん	なし	0.5	—	2.8	1.2	85.6	15	0
	硫酸けりかん カリ注酸けりかん	カリカルボン酸塩	1.5	0.08	6.0	—	—	—	0
	硫酸けりかん カリ注酸けりかん	カリカルボン酸塩	0.5	1	28.8	0.8	90.3	5	0
実施例1～9及び比較例1～3には防錆添加剤として亜硝酸ナトリウム0.5wt%添加	石灰石けん	石灰石けん	4.7	1.5	78.7	50	0	0	0
	ポラックス	ポラックス	10.5	3.2	79.2	15	0	0	0
	りん酸処理：りん酸塩 PB421WD (日本バーライシング製)	りん酸処理：りん酸塩 PB421WD (日本バーライシング製)	10.4	4.2	81.7	0	0	0	0

【0036】

【実施例2】量産伸線テストは、連続伸線機を使用し連続伸線加工を行った。

材料：Si・Cr鋼線（9254）

原線：ロッド（Φ8.00mm）→皮削り（Φ7.40mm）→熱処理→インラインコーティング

伸線バススケジュール：（Φ7.40mm）→6.40mm→5.60mm→5.00mm→4.50mm→異形線Φ4.07mm(丸線換算)→

異形線Φ3.67mm(丸線換算)

【0037】表2の実施例ではキャリア剤として表1の実施例6のものを用いた。また表2の比較例では表1の比較例の5及び6を用いた。尚各バス毎の伸線用潤滑剤はカルシウム系乾式パウダーである。

【0038】

【表2】

カリカルボン酸塩：ポリエチレンゴルムソーダ分子量40000

ウレタン：セルロース1型接着体

1K注酸カリウム：SiO₂/K₂Oモル比が0.45～0.55

石灰石けん：LUB-CAO1 (日本バーライシング製) 250g/L 60°C 5分

ポラックス：PK-267 (アーチコートレーション製) 150g/L 80°C 5分

りん酸処理：りん酸塩 PB421WD (日本バーライシング製) 80g/L 80°C 10分

	コーティング 付着量(g/m ²)	コーティング 潤滑剤残量(g/m ²)	ダイス寿命 (平均)
実施例	9~12	4~6	20トン以上
比較例 ボラックス	15~20	2~3	4トン
りん酸亜鉛	6~8	2~4	20トン以上

【0039】以上の結果より、本コーティングはボラックスより格段に伸線性が改善され、りん酸亜鉛と比べても遜色ない伸線性を有していると判断できる。耐食性についてもボラックスより向上しており、量産使用においても問題なく使用できる。また、ボラックスのように排水にほう素を含まず、りん酸亜鉛のようにスラッジ等の廃棄物が生じないため、排水、廃棄物処理等の環境問題、作業者の負荷軽減にも非常に有益である。

* 【0040】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の金属材料の引抜き加工用キャリア剤組成物は、簡便な処理で化成処理に匹敵する高い潤滑性及び耐食性を有する皮膜を生成する事が出来る。また、化成スラッジのような廃棄物は生じず、ほう素等を含まないことから排水処理性も良いため作業性、環境対策面でも利用者にとって有益である。

フロントページの続き

(51)Int.CI.
C 10 M 107/32
107/36
107/42
107/44
125/22
125/26
145/04
145/14
145/16
145/24
145/40
149/10
149/18
// C 10 N 10:02
20:00
30:12
40:24
50:02

識別記号

F I
C 10 M 107/32
107/36
107/42
107/44
125/22
125/26
145/04
145/14
145/16
145/24
145/40
149/10
149/18
C 10 N 10:02
20:00
30:12
40:24
50:02

マーク (参考)

Z

Z

(72)発明者 永田 秀二
東京都中央区日本橋1-15-1 日本バーカライジング株式会社内
(72)発明者 神保 鉄男
兵庫県尼崎市浜町10番地1 神鋼鋼線工業
株式会社内

F ターム(参考) 4H104 AA18A AA18C AA21A AA21C
CB02A CB02C CB08A CB08C
CB09A CB09C CB14A CB14C
CB19A CB19C CE05A CE05C
CE13A CE13C EA17A EA17C
FA01 LA06 PA23 QA01 QA08